

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-254135

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08L 25/18

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 09-074716

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 12.03.1997

(72)Inventor : IWANAGA SHINICHIRO  
OTA YOSHIHISA  
MONGAKI KAZUMI

## (54) NEGATIVE TYPE RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high resolution and to form a rectangular resist pattern by incorporating an alkali-soluble resin contg. a specified copolymer.

SOLUTION: This radiation sensitive resin compsn. contains an alkali-soluble resin contg. at least one of a hydroxystyrene-styrene copolymer having 70-95mol.% hydroxystyrene unit content and a hydroxystyrene- $\alpha$ -methylstyrene copolymer, a radiation sensitive acid generating agent contg. an onium salt compd., a crosslinking agent made of an alkoxymethylated glycoluril compd. and a basic compd. The alkali-soluble resin may contain polyhydroxystyrene. The acid generating agent is, e.g. an iodonium or sulfonium salt. The crosslinking agent crosslinks the alkali-soluble resin in the presence of an acid generated by exposure and the basic compd. controls the diffusion of the acid in a resist film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3637723

[Date of registration] 21.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-254135

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038 6 0 1
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
	5 0 3	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-74716

(22)出願日 平成9年(1997) 3月12日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 岩永 伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 捫垣 和美

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

(54)【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 通常の濃度のアルカリ現像液に適用でき、かつ通常のライン・アンド・スペースパターンにおいて、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、感度、現像性、寸法忠実度等にも優れるとともに、特に孤立ラインパターンにおける解像度およびパターン形状が優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 感放射線性樹脂組成物は、(イ)ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体を含有するアルカリ可溶性樹脂、

(ロ)オニウム塩化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(ハ)アルコキシメチル化グリコールウリル化合物からなる架橋剤、並びに(ニ)塩基性化合物を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体を含有するアルカリ可溶性樹脂、(ロ) オニウム塩化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(ハ) アルコキシメチル化グリコールウリル化合物からなる架橋剤、並びに(ニ) 塩基性化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に好適な化学増幅型ネガ型レジストとして有用なネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、サブクォーターミクロンといわれる0.25 $\mu$ m以下の微細加工を安定的に行なうことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストについても、0.25 $\mu$ m以下の微細パターンを高精度に形成できることが求められており、その観点から、より波長の短い放射線を利用したリソグラフィが検討されている。このような短波長の放射線としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm）およびArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が用いられており、近年、これらの放射線に対応できる種々のレジストが検討されている。そのようなレジストのうち特に注目されているものに、放射線の照射（以下、「露光」という。）によって生成する酸の触媒作用により、現像液に対する溶解性を変化させる反応を起こすレジストがあり、この種のレジストは、通常、「化学増幅型レジスト」と称されている。ところで、レジストを用いて実際に集積回路を製造する際には、通常、感放射線性成分、被膜形成性樹脂成分等のレジスト構成成分を溶剤に溶解してレジスト溶液を調製し、該レジスト溶液を加工に供される基板上に塗布して、レジスト被膜を形成させたのち、該レジスト被膜に、所定のマスクを介して露光し、現像することにより、微細加工に適したパターンを形成させるが、その際のパターン形状が微細加工の精度に重大な影響を与え、矩形状が好ましいとされている。従来の化学増幅型ネガ型レジストは、露光部で架橋反応を進行させることにより、現像液への溶解速度を低下させて、パターンを形成させるが、当該レジストの現像液に対する露光部と

非露光部との間の溶解速度のコントラストが充分でないため、解像度が低く、またパターンの頭部形状が矩形にならず丸くなるという欠点があり、さらに露光部における現像液に対する溶解速度の低下も十分でなく、パターンが現像液により膨潤したり、蛇行したりする不都合もあった。特開平1-293339号公報および特開平2-15270号公報には、グリコールウリル樹脂等のアミノ樹脂を架橋剤とする化学増幅型ネガ型レジスト組成物が開示されているが、架橋剤の選択だけでは、0.25 $\mu$ m以下の微細パターンを満足できるレベルで形成することが困難であった。一方、特開平6-301200号公報には、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物からなる架橋剤を使用した化学増幅型ネガ型レジスト組成物が開示されているが、このレジスト組成物は、集積回路素子の製造に現像液として通常使用される2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液に対しては適用できないという問題があった。また、特開平5-34922号公報には、部分水素添加フェノール樹脂と単核体比率を規定したグリコールウリル樹脂架橋剤とを含有する化学増幅型ネガ型レジスト組成物が提案されている。しかしながら、このレジスト組成物を0.25 $\mu$ m以下の微細パターンに適用しても、満足できる性能を達成することが不可能であった。また、該レジスト組成物に使用される架橋剤中の単核体比率が高すぎると、レジストの感度が著しく増大し、このようなレジストは、露光量が増加した場合のパターンの寸法変化が大きくなり、前記したような微細パターンの集積回路素子の製造プロセスの面では却って問題となる。さらに近年、特に解像度を改善した化学増幅型ネガ型レジスト組成物として、アルカリ可溶性樹脂の分散度を規定した組成物が、特開平7-120924号公報、特開平7-311463号公報、特開平8-44061号公報等に開示されている。しかしながら、これらのレジスト組成物も、通常のネガ型レジストの特性として重要なパターン形状および寸法忠実度に加え、特に孤立ラインパターンにおける解像度とパターン形状等の面で未だ満足できない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、通常濃度のアルカリ現像液に適用でき、かつ通常のライン・アンド・スペースパターンにおいて、高解像度で矩形状のレジストパターンを形成することができ、感度、現像性、寸法忠実度等にも優れるとともに、特に孤立ラインパターンにおける解像度およびパターン形状が優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記課題は、(イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合

体およびヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体を含有するアルカリ可溶性樹脂、(ロ)オニウム塩化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(ハ)アルコキシメチル化グリコールウリル化合物からなる架橋剤、並びに(ニ)塩基性化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物、により解決される。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (イ)アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であり、好ましくは75～95モル%、さらに好ましくは80～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体(以下、これらの共重合体をまとめて「特定ヒドロキシスチレン共重合体」という。)から選ばれる少なくとも1種の共重合体を必須成分として含有する樹脂からなる。この場合、ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体中のヒドロキシスチレン単位の含有率が70モル%未満では、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下し、レジストとしての現像性、解像度等が損なわれ、一方95モル%を超えると、パターン形状の劣化を来す。また、特定ヒドロキシスチレン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)が3,000～12,000、好ましくは3,000～10,000であり、かつMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)で定義される分散度が1.3以下、好ましくは1.25以下であることが望ましい。この場合、特定ヒドロキシスチレン共重合体のMwが3,000未満では、組成物の製膜性、レジストとしての感度等が低下する傾向があり、一方12,000を超えると、レジストとしての現像性、解像度等が低下する傾向があり、また分散度が1.3を超えると、レジストとしての解像度等が低下する傾向がある。

【0006】特定ヒドロキシスチレン共重合体におけるヒドロキシスチレンとしては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンあるいはp-ヒドロキシスチレンを挙げることができ、これらのヒドロキシスチレンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。このような特定ヒドロキシスチレン共重合体の具体例としては、o-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、o-ヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、m-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、m-ヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの共重合体のうち、特に

p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体が好ましい。本発明において、特定ヒドロキシスチレン共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。特定ヒドロキシスチレン共重合体の製造法としては、例えば、(i)ヒドロキシスチレンの水酸基を保護したモノマー、例えば、ブトキシカルボニルオキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン等を、スチレンおよび/または $\alpha$ -メチルスチレンとともに、付加重合させたのち、酸触媒を作用させることにより、該保護基を加水分解する方法、(ii)ヒドロキシスチレンを、スチレンおよび/または $\alpha$ -メチルスチレンとともに、付加重合させる方法等を挙げることができるが、(i)の方法が好ましい。前記付加重合は、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができるが、アニオン重合またはカチオン重合による方法が、得られる共重合体の分散度を小さくできる点で好ましい。また、(i)の方法に使用される酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができる。

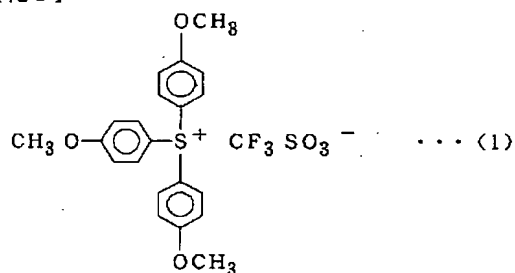
【0007】また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、本発明の所期の効果を損なわない範囲で、特定ヒドロキシスチレン共重合体以外に、例えば、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンと他の不飽和モノマーとの共重合体(但し、他の不飽和モノマーとは、ヒドロキシスチレン、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレン以外の不飽和モノマーを意味する。)、ヒドロキシスチレンとスチレンおよび/または $\alpha$ -メチルスチレンと前記他の不飽和モノマーとの共重合体や、これらの(共)重合体の水素添加物のほか、ノボラック樹脂等(以下、これらの共重合体、樹脂等をまとめて「他の(共)重合体等」という。)を含有することもできる。これらの他の(共)重合体等は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記他の不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトルエン、ビニルキシレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキル類；クロトン酸メチル、けい皮酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル等の(メタ)アクリル酸アルキル類以外の不飽和カルボン酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を挙げることができる。これらの他の不飽和モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂中の特定ヒドロキシスチレン共重合体の含有率は、通常、70～100重量%、好ましくは75～100重量%である。

## 【0008】(ロ)感放射線性酸発生剤

本発明における感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」と略記する。)は、オニウム塩化合物を必須成分として含有するものである。本発明に使用されるオニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。本発明における好ましいオニウム塩化合物としては、下記式(1)、式(2)、式(3)または式(4)で表される化合物のほか、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。これらのオニウム塩化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

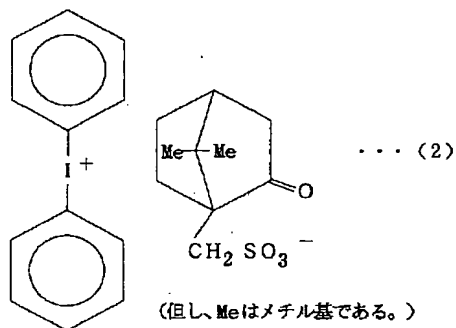
【0009】

【化1】



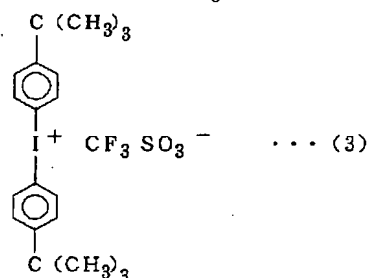
【0010】

【化2】



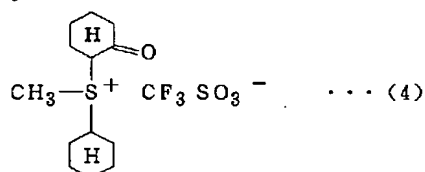
【0011】

【化3】



10 【0012】

【化4】



【0013】本発明における酸発生剤は、場合により、他の酸発生剤をさらに含有することもできる。前記他の酸発生剤としては、例えば特開平7-306531号公報に記載されているハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物等を挙げることができる。これらの他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸発生剤中のオニウム塩化合物の含有率は、通常、50~100重量%、好ましくは90~100重量%であり、また酸発生剤の合計配合量は、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01~16重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~6重量部である。この場合、酸発生剤中のオニウム塩化合物の含有率が50重量%未満では、孤立ラインパターンにおける解像度およびパターン形状の改良効果が低下する傾向があり、また酸発生剤の合計配合量が前記範囲外であると、パターン形状が劣化する傾向がある。

30

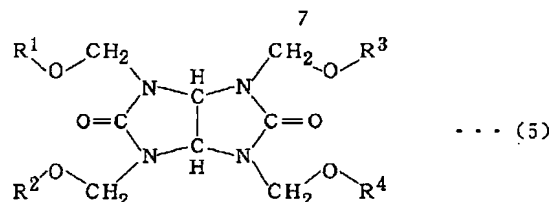
【0014】(ハ)架橋剤

本発明における架橋剤は、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物からなり、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、(イ)アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる成分である。前記アルコキシメチル化グリコールウリル化合物としては、例えば、炭素数が1~5のアルコキシル基を1個以上有する化合物を挙げることができ、好ましい化合物は、下記式(5)で表されるテトラアルコキシメチル化グリコールウリルである。

40

【0015】

【化5】



【0016】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。)

式(5)で表されるテトラアルコキシメチル化グリコールウリルの具体例としては、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラエトキシメチル化グリコールウリル、テトラ*n*-プロポキシメチル化グリコールウリル、テトラ*i*-プロポキシメチル化グリコールウリル、テトラ*n*-ブトキシメチル化グリコールウリル、テトラ*t*-ブトキシメチル化グリコールウリル等を挙げることができる。これらのテトラアルコキシメチル化グリコールウリルのうち、特にテトラメトキシメチル化グリコールウリルが好ましい。前記テトラアルコキシメチル化グリコールウリルは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における架橋剤の配合量は、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、3～60重量部、好ましくは3～40重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。この場合、架橋剤の配合量が3重量部未満では、架橋反応を十分進行させることが困難となり、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行を来たしやすくなり、また60重量部を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

#### 【0017】(二)塩基性化合物

本発明における塩基性化合物は、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を抑制し、未露光領域で好ましくない化学反応が起こるのを抑制する作用を有する成分である。このような塩基性化合物を使用することにより、レジストとしてのパターン形状、マスクに対する寸法忠実度等を著しく改善することができる。前記塩基性化合物としては、特に窒素原子含有塩基性化合物が好ましく、具体的には、例えば、2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-ベンジルピリジン、ニコチン酸アミド等のピリジンまたはその誘導体類；N-メチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、4、4'-ジアミノジフェニルメタン等のアミノ芳香族化合物またはその誘導体類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー*n*-プロピルアミン、トリー*i*-プロピルアミン、トリー*n*-ブチルアミン、トリー*t*-ブチルアミン、トリー*n*-ヘキシルアミン、トリー*n*-オクチルアミン等のアルキルアミン類等を挙げることができる。これらの塩基性化合物のうち、アルキルアミン類が好ましく、特にトリアルキルアミン類が好ましい。前記塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明における塩基性化合物の配合量は、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。この場合、塩基性化合物の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、露光から露光後の焼成(以下、「露光後ベーク」という。)までの引き置き時間(Post Exposure Time Delay)が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。一方塩基性化合物の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

#### 【0018】添加剤

さらに、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。前記溶解制御剤は、

(イ)アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御し、アルカリ現像時の該樹脂の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用される(イ)アルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記溶解促進剤は、(イ)アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、アルカリ現像時の該樹脂の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2～6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶解促進剤の配合量は、使用される(イ)アルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記増感剤は、露光された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達

し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ビレン類、フェノチアジン類、エオシン、ローズベンガラ等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記界面活性剤は、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、例えば、商品名で、エフトップEF301、EF303、EF352(以上、トーケムプロダクツ社製)、メガファックF171、F172、F173(以上、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、FC431(以上、住友スリーエム社製)、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(以上、旭硝子社製)等のふっ素系界面活性剤を好ましいものとして挙げることができる。界面活性剤の配合量は、(イ)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

#### 【0019】溶剤

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、通常、5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。前記レジスト溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-

エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0020】レジストパターン形成

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することのできる放射線としては、(ロ)酸発生剤の種類に応じて、例えば、i線等の紫外線、KrFエキシマレーザ(波長248nm)およびArFエキシマレーザ(波長193nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き放射線を挙げることができる。これらのうち遠紫外線が好適に使用される。本発明においては、露光部における架橋反応をより効率的に進行させるために、露光後ベークを行うことが好ましい。その加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用い

た場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

#### Mwおよび分散度

東ソー（株）製高速GPC装置HLC-8020に、東ソー（株）製GPCカラム（G2000H<sub>xL</sub>：2本、G3000H<sub>xL</sub>：1本、G4000H<sub>xL</sub>：1本）を用い、測定試料を1重量%テトラヒドロフラン溶液とし、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

#### 最適露光量（mJ/cm<sup>2</sup>）

得られたレジストパターンにおいて、線幅0.24μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を設計通りに形成できる露光量を、最適露光量とした。

#### 解像度（μm）

最適露光量で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を測定して、解像度とした。

#### 現像性

シリコンウエハー上に形成した線幅0.24μmの1L1Sの方形断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、下記基準で評価した。

○： パターン間に現像残りが認められない。

△： パターン間に一部現像残りが認められる。

×： パターン間の現像残が多い。

#### パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.24μmの1L1Sの方形断面の下辺の寸法L<sub>a</sub>と上辺の寸法L<sub>b</sub>とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$$

を満足し、かつパターン上層部が丸くないパターン形状を“矩形”であるとして、下記基準で評価した。

○： パターン形状が矩形。

△： パターンの頭部が丸く、一部に膨潤が認められる。

×： パターンが著しく膨潤し、蛇行しているか、またはパターンが形成できない。

#### 寸法忠実度

得られたレジストパターンにおいて、1L1Sのマスク寸法を0.02μm間隔で小さくしながら、最適露光量で露光したときのレジストパターン寸法とマスク寸法との差を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、この差が±10%以内であるときのマスクの最小設計寸法を、寸法忠実度とした。

#### 孤立ラインパターンの形状

線幅0.24μmの孤立ラインパターン（1L5S）を設計通りに形成できる露光量を、孤立ラインパターン用露光量とし、孤立ラインパターン用露光量で露光してシリコンウエハー上に線幅0.24μmの1L5Sを形成したとき、方形断面の下辺の寸法L<sub>c</sub>と上辺の寸法L<sub>d</sub>とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq L_d / L_c \leq 1$$

を満足し、かつパターン上層部が丸くないパターン形状を“矩形”であるとして、下記基準で評価した。

○： パターン形状が矩形。

△： パターンの頭部が丸く、一部に膨潤が認められる。

×： パターンが蛇行しているか、L<sub>d</sub>/L<sub>c</sub>>1であるか、またはパターンが形成できない。

#### 【0022】

#### 【実施例】

実施例1～21および比較例1

表1～表4に示すアルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤、塩基性化合物および溶剤を混合し、孔径0.2μmのフィルターで精密ろ過して異物を除去して、レジスト溶液を調製した。得られた各レジスト溶液を、直径4インチのシリコンウエハー上に回転塗布したのち、120℃で焼成して、膜厚0.7μmのレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜に、マスクパターンを介してKrFエキシマレーザー（波長248μm）で露光したのち、110℃で1分間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、パドル法により、23℃で60秒間現像を行ったのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られた各レジストパターンの評価結果を、表1～表4に示す。

【0023】表中の各成分は、次のとおりである。

#### アルカリ可溶性樹脂

イー1：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=85/15、Mw=3,800、分散度=1.15）

イー2：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=90/10、Mw=6,000、分散度=1.10）

イー3：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=75/25、Mw=9,000、分散度=1.20）

イー4：p-ヒドロキシスチレン/α-メチルスチレン共重合体（共重合モル比=80/20、Mw=10,000、分散度=1.15）

イー5：m-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=75/25、Mw=5,000、分散度=1.10）

イー6：o-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=70/30、Mw=8,000、分散度=1.20）

イー7：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=75/25、Mw=4,000、分散度=1.50）

#### 酸発生剤

ロー1：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン



スルホネート

ロ-2:前記式(1)

ロ-3:前記式(2)

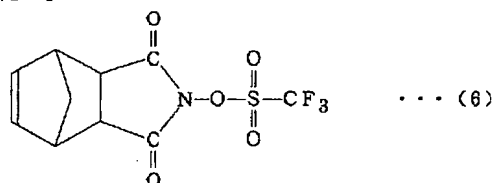
ロ-4:前記式(3)

ロ-5:前記式(4)

ロ-6:下記式(6)

【0024】

【化6】



【0025】架橋剤

ハ-1:テトラメトキシメチル化グリコールウリル \*

\*ハ-2:テトラ-*n*-ブトキシメチル化グリコールウリル

塩基性化合物

ニ-1:トリ-*n*-ブチルアミン

ニ-2:トリエチルアミン

ニ-3:ニコチン酸アミド

溶剤

ホ-1:乳酸エチル(2-ヒドロキシプロピオン酸エチル)

10 ホ-2:3-エトキシプロピオン酸エチル、

ホ-3:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ホ-4:2-ヘプタノン

【0026】

【表1】

表 1

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
アルカリ可溶性樹脂	種類	イ-1	イ-1	イ-1	イ-1	イ-1	イ-1	イ-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
酸発生剤	種類	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-1	ロ-2
	重量部	4	5	3	3	5	4	5
架橋剤	種類	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1
	重量部	7	7	6	7	6	8	8
塩基性化合物	種類	ニ-1	ニ-1	ニ-1	ニ-2	ニ-2	ニ-2	ニ-2
	重量部	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	種類	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-1
	重量部	425	425	425	425	425	425	425
評価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	45	50	45	52	50	40	50
	解像度 (μm)	0.22	0.20	0.22	0.22	0.20	0.22	0.22
	現像性	○	○	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 (μm)	0.24	0.22	0.24	0.24	0.22	0.24	0.24
	孤立ラインパターンの形状	○	○	○	○	○	○	○

【0027】

【表2】

表 2

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
アルカリ可溶性樹脂	種類	イ-1	イ-2	イ-3	イ-1	イ-2	イ-3	イ-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
酸発生剤	種類	ロ-1	ロ-5	ロ-3	ロ-4	ロ-1	ロ-1	ロ-1
	重量部	3	4	4	4	3	4	5
架橋剤	種類	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-2	ハ-2	ハ-2
	重量部	8	9	9	7	7	7	8
塩基性化合物	種類	ニ-1	ニ-1	ニ-1	ニ-3	ニ-2	ニ-2	ニ-3
	重量部	0.4	0.4	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3
溶剤	種類	ホ-2	ホ-3	ホ-3	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-4
	重量部	425	425	425	425	425	425	425
評価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	35	45	40	50	35	40	45
	解像度 (μm)	0.20	0.22	0.22	0.22	0.20	0.20	0.20
	現像性	○	○	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 (μm)	0.22	0.24	0.24	0.24	0.24	0.22	0.22
	孤立ラインパターンの形状	○	○	○	○	○	○	○

【0028】

\* \* 【表3】

表 3

		実 施 例						
		15	16	17	18	19	20	21
アルカリ可溶性樹脂	種類	イ-4	イ-5	イ-6	イ-4	イ-5	イ-6	イ-7
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
酸発生剤	種類	ロ-1	ロ-5	ロ-3	ロ-3	ロ-3	ロ-1	ロ-1
	重量部	3	3	5	4	4	2	4
架橋剤	種類	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1
	重量部	8	9	9	7	7	7	8
塩基性化合物	種類	ニ-1	ニ-1	ニ-1	ニ-2	ニ-2	ニ-2	ニ-3
	重量部	0.4	0.4	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3
溶剤	種類	ホ-2	ホ-3	ホ-3	ホ-1	ホ-1	ホ-1	ホ-1
	重量部	425	425	425	425	425	425	425
評価	最適露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	35	45	40	50	35	40	45
	解像度 (μm)	0.20	0.22	0.20	0.20	0.20	0.22	0.20
	現像性	○	○	○	○	○	○	○
	パターン形状	○	○	○	○	○	○	○
	寸法忠実度 (μm)	0.22	0.24	0.24	0.22	0.22	0.24	0.24
	孤立ラインパターンの形状	○	○	○	○	○	○	○

【0029】

50 【表4】

17  
表 4

		比較例
		1
アルカリ可溶性樹脂 種類 重量部		イー-1 100
酸発生剤 種類 重量部		ロ-6 4
架橋剤 種類 重量部		ハ-1 10
塩基性化合物 種類 重量部		ニ-1 0.3
溶剤 種類 重量部		ホ-1 425
評価	最適露光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	-
	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	-
	現像性	×
	パターン形状	×
	寸法忠実度 ( $\mu\text{m}$ )	-
	孤立ラインパターンの形状	△

(10)

特開平10-254135

18

【0030】

【発明の効果】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ネガ型レジストとして、通常濃度のアルカリ現像液に適用でき、かつ通常のライン・アンド・スペースパターンにおいて、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、感度、現像性、寸法忠実度等にも優れるとともに、特に孤立ラインパターンにおける解像度およびパターン形状が優れており、しかもエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き遠紫外線以下の短波長放射線のいずれに対しても対応できるものであり、今後さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

20